



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/06, 7/48		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/14164 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. April 1998 (09.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05354 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. September 1997 (29.09.97)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 40 363.4 30. September 1996 (30.09.96) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIESSNER, Manfred [DE/DE]; Gotenstrasse 25, D-67105 Schifferstadt (DE). NILZ, Claudia [DE/DE]; Gartenstrasse 29, D-67127 Rödersheim-Gronau (DE). HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, D-67105 Schifferstadt (DE). KOTHRADT, Stephan [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 17a, D-67117 Limburgerhof (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE).			
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).			

(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE COPOLYMERS AS ACTIVE INGREDIENTS IN COSMETICS

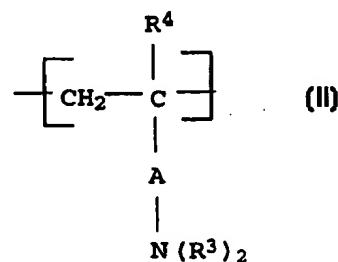
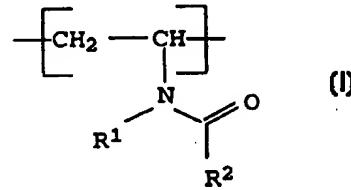
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG WASSERLÖSLICHER COPOLYMERE ALS WIRKSTOFFE IN KOSMETISCHEN FORMULIERUNGEN

(57) Abstract

The present invention relates to the use of water-soluble copolymers consisting of such characteristic structural elements as a) acrylic acid amide of the general formula (I), where R¹ et R² stand, independently of each other, for H, alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl, and b) units of the general formula (II), where A represents a chemical bond or an alkyl group, the R³ residues stand, independently of each other, for H, alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl or, together with the nitrogen atom to which they are linked, an aromatic or non aromatic five to seven member heterocyclic ring, possibly mono- or polysubstituted, possibly containing one or two more heteroatoms chosen from among O, N or S, and capable of being annelated with another aromatic or non aromatic five to seven member ring, and R⁴ represents H, alkyl or aralkyl. The invention also pertains to cosmetics containing said polymers.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines wasserlöslichen Copolymers, das als charakteristische Strukturelemente: a) Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der allgemeinen Formel (I), worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, und b) Einheiten der allgemeinen Formel (II) umfasst, worin A für eine chemische Bindung oder eine Alkyengruppe steht, die Reste R³ unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten, fünf- bis siebengliedrigen, heterocyclischen, aromatischen oder nichtaromatischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, enthält, wobei der heterocyclische Ring mit einem weiteren fünf- oder sechsgliedrigen, aromatischen oder nichtaromatischen Ring anneliert sein kann, R⁴ für H, Alkyl oder Aralkyl steht sowie kosmetische Mittel, enthaltend diese Copolymere.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung wasserlöslicher Copolymeren als Wirkstoffe in kosmetischen Formulierungen

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung wasserlöslicher Copolymeren als Bestandteile kosmetischer Mittel sowie kosmetische Mittel, 10 welche diese Copolymeren enthalten.

Polymere finden in Kosmetik und Medizin vielfache Anwendung. In Seifen, Cremes und Lotionen beispielsweise dienen sie in der Regel als Formulierungshilfsmittel, z.B. als Verdicker, Schaumstabilisator oder Wasserabsorbens oder auch dazu, die reizende Wirkung anderer Inhaltsstoffe abzumildern oder die dermale Applikation von Wirkstoffen zu verbessern. Ihre Aufgabe in der Haarkosmetik dagegen besteht darin, die Eigenschaften des Haares zu beeinflussen. So werden Conditioner dazu eingesetzt, um die Trocken- 20 und Naßkämmbarkeit, Gefühl, Glanz und Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen. Weiterhin können sie verfestigend wirken, indem sie auf dem Haar hydrophobe Filme ausbilden.

25 Bevorzugt werden wasserlösliche Polymere mit polaren, häufig kationischen Funktionalitäten eingesetzt, die eine größere Affinität zur strukturell bedingten negativen Oberfläche des Haares aufweisen. Struktur und Wirkungsweise verschiedener Haarbehandlungspolymeren sind in Cosmetics & Toiletries 103 (1988) 23 beschrieben. Handelsübliche Conditionerpolymeren sind z.B. kationische Hydroxyethylcellulose, kationische Polymere auf der Basis von N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid oder Silikone.

35 In der US 4,713,236 sind Haarconditioner auf Basis von Vinylamin-einheiten enthaltenden Polymeren beschrieben. Genannt sind dabei insbesondere Polyvinylamin sowie dessen Salze, α -substituierte Polyvinylamine wie z.B. Poly-(α -amino-acrylsäure) oder auch Copolymeren, die neben Vinylamin Comonomere wie Vinylalkohol, Acrylsäure, Acrylamid, Maleinsäureanhydrid, Vinylsulfonat und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure einpolymerisiert enthalten. Die eventuelle Anwendbarkeit von Copolymeren mit wiederkehrenden Vinylamin- und Vinylcarbonsäureamideinheiten als wirksamer Bestandteil eines Haarconditioners wird in diesem Dokument nicht untersucht.

Die WO-A-96/03969 beschreibt Haarpflegemittel, enthaltend ein N-Vinylformamid-Homopolymer oder ein Copolymer aus N-Vinylformamid-Einheiten und einem weiteren Vinylmonomer, ausgewählt unter Styrolen, Alkylestern von Acryl- und Methacrylsäure, Vinylestern der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO Alkyl}$, N-Alkyl-substituierten Acryl- und Methacrylamiden, Estern von Fumar-, Itacon- und Maleinsäure, Vinyllethern, Hydroxy-funktionalisierten Acrylaten und Methacrylaten, Acrylamid, nicht-Alkyl-substituierten Acrylamiden und cyclischen Amiden. Als konkretes Beispiel für ein cyclisches Amid wird 10 Vinylpyrrolidon genannt. Weitere Beispiele für Vinylmonomere sind sekundäre, tertiäre und quaternäre Amine, wie Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid, t-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat und die quaternisierten Derivate davon.

15

Die JP 06 122 725 beschreibt pulverförmige N-Vinylformamidhomopolymer- und -copolymer. Diese Polymere finden Verwendung z.B. als Bestandteil von Tonern, Chromatographiematerialien, Träger für Immunodiagnostica und Füllstoffe für Farben und Kosmetika. Eine 20 Eignung dieser Polymere als Konditioniermittel, insbesondere als Konditioniermittel für Shampoos, wird nicht beschrieben.

Hydrolysierte Oligomere von N-Vinylformamid sind aus der US 5,373,076 bekannt. Als hypothetische Anwendungsgebiete für diese 25 Polymere werden unter anderem genannt Klebstoffe, Bindemittel, Wasserbehandlung, Papierherstellung, Erdöl- und Mineralienförderung, Medizin und Körperpflege.

Aus der EP 510 246 sowie der japanischen Schrift JP 3223 304 sind 30 vernetzte, vorwiegend anionische Homo- und Copolymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden bekannt, die als Wasserabsorber und Verdicker, beispielsweise im Kosmetikbereich, eingesetzt werden.

Copolymerisate aus Acrylamid und (Meth)Acrylsäure, die als weiße 35 Monomere auch N-Vinylcarbonsäureamide enthalten können, finden gemäß DE 34 27 220 ebenfalls Anwendung als Verdicker in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

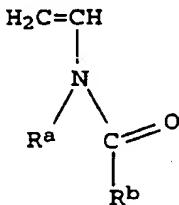
Die EP 452 758 beschreibt kohlenwasserstoffreiche Gele für dermale 40 kosmetische und medizinische Anwendungen, die neben verschiedenen Tensiden als weiteren Bestandteil ein wasserlösliches Polymer, wie z.B. Polyvinylformamid, enthalten.

Körperpflegecremes, die ein Monoaldehyd-modifiziertes Vinylaminopolymer enthalten, sind aus der US 5,270,379 bekannt.

3

Copolymere, die beispielsweise als Haarfestiger Verwendung finden und aufgebaut sind aus N-Vinylamidmonomeren der Formel

5



10 worin R^a und R^b für H oder C₁-C₅-Alkyl stehen, und das Comonomer ausgewählt ist unter Vinyllethern, Vinyllactamen, Vinylhalogeniden, Vinylestern einbasiger, gesättigter Carbonsäuren, (Meth)acrylsäureestern, -amiden und -nitrilen, und Estern, Anhydriden und Imiden der Maleinsäure, sind aus der DE 14 95 692 be-
15 kannt.

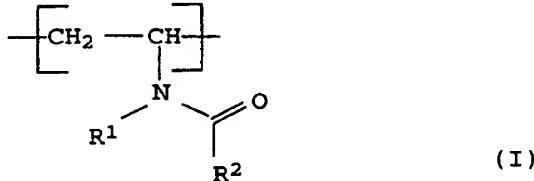
Die GB 1,082,016 beschreibt Homopolymere von N-Vinyl-N-methylacetamid bzw. Copolymere dieser Verbindung mit Vinylestern, Vinyllethern, (Meth)acrylsäureestern, -amiden und -nitrilen, von Ma-
20 lein- und Fumarsäure abgeleiteten Vinylverbindungen, Styrol, Bu-
tadien und Vinylhalogeniden, und deren Verwendung in Shampoo-, Festiger- und Haarsprayformulierungen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Poly-
25 merivate mit verbesserter Wirksamkeit in kosmetischen Zubereitun-
gen zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von was-
serlöslichen Copolymeren, die als charakteristische Strukturele-
30 mente

a) Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der allgemeinen Formel I

35

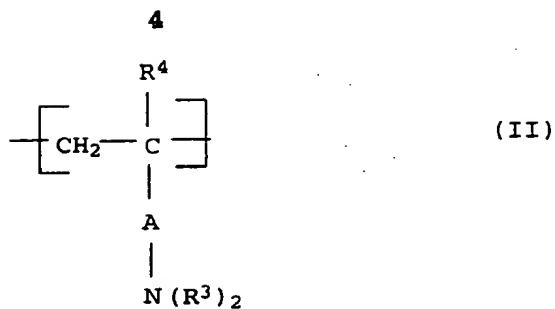


worin

40 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, und

b) Einheiten der allgemeinen Formel II

45



10 umfaßt,
worin
A für eine chemische Bindung oder eine Alkylengruppe steht,
die Reste R³ unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl,
15 Aryl oder Aralkyl stehen, oder zusammen mit dem Stick-
stoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls
ein- oder mehrfach substituierten, fünf- bis siebenglied-
rigen, heterocyclischen, aromatischen oder nichtaromati-
20 schen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder zwei wei-
tere Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, enthält,
wobei der heterocyclische Ring mit einem weiteren fünf-
oder sechsgliedrigen, aromatischen oder nichtaromatischen
Ring annelliert sein kann,

25 R⁴ für H, Alkyl oder Aralkyl steht
sowie der entsprechenden Säureadditionssalze davon,
als Bestandteil kosmetischer Mittel.

30 Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren
ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 10³ bis
10⁸ g/mol, vorzugsweise etwa 10⁴ bis 10⁷ g/mol.

35 Soweit keine anderen Angaben gemacht werden, gelten bei der kon-
kreten Beschreibung der Erfindung die folgenden Definitionen:

Erfindungsgemäß verwendbare Alkylreste umfassen geradkettige oder
verzweigte, gesättigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 12 Kohlen-
stoffatomen. Beispielsweise können folgende Reste genannt werden:
40 C₁-C₆-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl,
sec. Butyl, 2- oder 3-Methyl-pentyl; und längerkettige Reste, wie
unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Lauryl und
die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

45 Erfindungsgemäß brauchbare Alkylenreste umfassen geradkettige
C₁-C₁₀-Alkylenreste, wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Buty-
len, Pentylen und Hexylen sowie verzweigte C₁-C₁₀-Alkylenreste,

wie z.B. 1,1-Dimethylbutylen, 1,3-Dimethylbutylen, 1,1-Dimethylbutylen, 1,2-Dimethylpenten und 1,3-Dimethylhexylen. Bevorzugt sind jedoch geradkettige Alkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

5

Erfnungsgemäß verwendbare Cycloalkylreste umfassen insbesondere C₃-C₁₂-Cycloalkylreste, wie z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclobutylmethyl, Cyclobutylethyl, Cyclopentylethyl, -propyl, -butyl, -pentyl, -hexyl und dergleichen.

Erfnungsgemäß geeignete Aralkylreste umfassen Phenyl- und Naphthyl-C₁-C₁₂-alkylreste, wobei der C₁-C₁₂-Alkylteil wie oben angegeben definiert ist. Bevorzugte Aralkylreste sind Phenyl-C₁-C₆-alkylreste.

Erfnungsgemäß geeignete Arylreste sind beispielsweise Phenyl und Naphthyl.

20

Als Beispiele für fünf- bis siebengliedrige N-heterocyclische Reste können genannt werden: Fünfgliedrige Rest, wie Pyrrolyl, Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl; 1,2- und 1,3-Oxazolyl, 1,2- und 1,3-Thiazolyl; 1,2- und 1,3-Oxazolinyl; 1,2- und 1,3-Thiazolinyl; 1,2- und 1,3-Oxazolidinyl; 1,2- und 1,3-Thiazolidinyl; Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Pyrazolidinyl; Imidazolyl, Imidazolinyl, Imidazolidinyl; 1,2,4-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl. Sechsgliedrige Reste, wie Pyridyl und Piperidyl; Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl; Piperazinyl; 1,2-, 1,3- und 1,4-Oxazinyl, Morpholinyl, 1,2-, 1,3- und 1,4-Thiazinyl; 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,4-Triazinyl, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,4-Oxadiazinyl, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,4-Thiadiazinyl. Siebengliedrige Reste, wie Azepinyl, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diazepinyl, 1,2-, 1,3- und 1,4-Oxazepinyl, 1,2-, 1,3- und 1,4-Thiazepinyl.

35

Beispiele für annellierte heterocyclische Reste sind Indolyl, Indazolyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Benzthiazolyl; Chinolinyl, Isochinolinyl, 1,2-Dihydrochinolinyl; Phthalazinyl, Chinazolinyl, Chinoxalinyl; Benzodiazepinyl, Benzoxazepinyl und Benzo-thiazepinyl.

Die erfungsgemäßen heterocyclischen Reste können gegebenenfalls durch einen oder mehrere, wie z.B. 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2, Substituenten substituiert sein. Geeignete Substituenten sind ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, OH, O-Alkyl, O-Aryl, SH, S-Alkyl, S-Aryl, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, N(Alkyl)₂, gegebenenfalls in protonierter Form, N(Alkyl)₃⁺Z⁻, wo-

rin Z für den Rest einer anorganischen oder organischen Säure steht, COOH, CHO, COO-Alkyl, CONH₂, CONH-Alkyl, CON(Alkyl)₂, CN und SO₃H. Hierin besitzen Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl die oben angegebenen Bedeutungen.

5

Bevorzugte Copolymeren enthalten als charakteristische Struktur-elemente Vinylcarbonsäureamideneinheiten der Formel I, worin R¹ und R² unabhängig voneinander für H oder Alkyl stehen. Insbesonders bevorzugt steht R¹ für H und R² für C₁-C₆-Alkyl.

10

Als bevorzugte Einheiten der Formel II enthalten die erfindungsgemäßen Copolymeren Monomere, worin A für eine chemische Bindung oder einen C₁-C₆-Alkylrest, insbesondere eine chemische Bindung steht; R⁴ für H oder C₁-C₆-Alkyl, insbesondere H, steht; und die Reste R³ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen fünf- bis siebengliedrigen heterocyclisch gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten Ring gemäß obiger Definition stehen.

20 Bevorzugte heterocyclische Reste sind fünf- oder sechsgliedrige aromatische oder nichtaromatische Ringe, die gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter O, N und S, vorzugsweise N, enthalten.

25 Falls der heterocyclische Ring substituiert ist, so weist er einen oder zwei, vorzugsweise einen weiteren Substituenten auf. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₆-Alkyl, -OH, -O-C₁-C₆-Alkyl, -O-Phenyl, -SH, -S-C₁-C₆-Alkyl, -S-Phenyl, -NH₂, -NH-C₁-C₆-Alkyl, -NH-Phenyl, -N(C₁-C₆-Alkyl)₂, -N(C₁-C₆-Alkyl)₃⁺Z⁻, -COOH, -COO-

30 C₁-C₆-Alkyl, -CONH₂, -CONH-C₁-C₆-Alkyl, -CON(C₁-C₆-Alkyl)₂, -CN und -SO₃H.

Bevorzugte Gegenionen Z⁻ sind Cl⁻, Br⁻, H₂PO₄²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCOO⁻, Phenyl-SO₃⁻. Weist der Heterocyclus ein quaternisiertes Stickstoffheteroatom auf, so besitzt das Gegenion X⁻ die für Z⁻ angegebenen Bedeutungen.

Bevorzugte annellierte Heterocyclen sind benzannellierte heterocyclische Ringe.

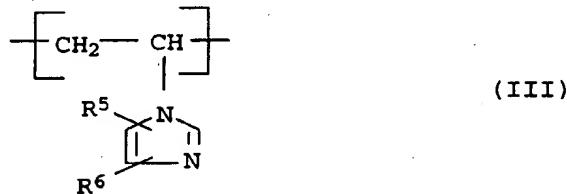
40

Bevorzugte Beispiele für Monomere der Formel I sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-butylformamid, N-Vinyl-N-sek.-butylformamid, N-Vinyl-N-tert.-butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid und N-Vinyl-N-ethylacetamid.

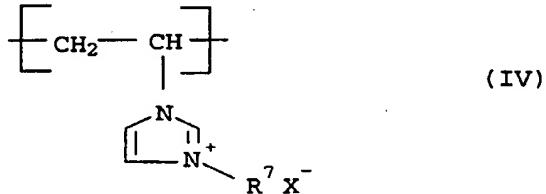
Bevorzugte Beispiele für Monomere der Formel II sind gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierte N-Vinylpyrrole, N-Vinylimidazole, N-Vinylimidazoline, N-Vinylpyridine, N-Vinylpyridazine, N-Vinylpyrimidine, N-Vinylpyrazine, N-Vinylindole, N-Vinylindazole und N-Vinylbenzimidazole.

Die Heterocyclenfunktionen liegen dabei in Form der freien Basen oder auch neutralisiert mit Mineralsäuren oder organischen Säuren oder auch quaterniert vor, wobei die Quaternierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

Besonders bevorzugte heterocyclische Monomere sind ausgewählt unter Imidazol- und Imidazolium- Monomeren der folgenden Formeln III und IV:



worin
R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, Alkyl, 25 Aryl, Aralkyl oder zusammen einen benzannellierten Ring bedeuten;



worin
X für den Rest einer anorganischen oder organischen Säure steht 35 und R⁷ für H, Alkyl oder Aralkyl steht sowie den entsprechenden Imidazolinderivaten.

Besonders bevorzugte Monomere der Formel III sind Verbindungen, 40 worin R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für H stehen. Besonders bevorzugte Monomere der Formel IV sind Verbindungen, worin R⁷ für C₁-C₆-Alkyl oder X für Cl oder Br steht.

Beispiele für Imidazol- und Imidazolin-Monomere sind N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, N-Vinyl-N'-methyl-imidazoliumchlorid.

rid, N-Vinyl-N'-ethyl-imidazoliumchlorid, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin sowie N-Vinyl-2-ethylimidazolin.

Bevorzugt sind außerdem Copolymere, enthaltend

- 5 a) 0,1 bis 99,9, vorzugsweise 1 bis 99, insbesondere 5 bis 95 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der Formel I,
- b) 0,1 bis 99,9, vorzugsweise 1 bis 99, insbesondere 5 bis 95 Mol-% Einheiten der Formel II,
- c) 0 bis 99,8, vorzugsweise 0 bis 98, insbesondere 0 bis 90

10 Mol-% von a) und b) verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomereinheiten; und

- d) 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 4, insbesondere 0 bis 3 Mol-% Monomereinheiten mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

15

Beispiele für Monomere c) sind Vinylamine und deren Salze, wie z.B. Vinylammoniumhalogenide, Vinylalkohol, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoffe, C₁-C₆-Vinylether, monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Carbonsäuren und -Dicarbonsäuren sowie deren Ester, Amide, Anhydride und Nitrile, Olefine sowie Vinylaromaten.

Geeignete zusätzliche ethylenisch ungesättigte Monomere c) sind Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, ungesättigte C₃-bis C₈-Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylsäure sowie deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat und Butylacrylat oder Glykolsäuremonoester von Polyglykolester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat oder auch Acrylsäure- und Methacrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molgewichts von 1500 bis 10000. Geeignet sind auch Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z. B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylmethacrylat. Die basischen Acrylate liegen dabei in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze organischer Säuren, wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form vor.

Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

5 Außerdem eignen sich als Monomere c) ungesättigte Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -di-amide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methyl-acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische 10 (Meth-)acrylamide, wie z. B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

15 Auch C₁-C₆-Vinylether, wie z.B. Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether, Vinylisopropylether, Vinylbutylether, Vinylisobutylether, Vinylpentylether und Vinylhexylether können als Monomere c) eingesetzt werden.

20 Weiterhin kommen als Monomere c) in Frage N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff und substituierte N-Vinylharnstoffe, beispielsweise N-Vinyl-N'-methylharnstoff und N-Vinyl-N'-dimethylharnstoff.

25 Als Monomere c) können auch monoethylenisch ungesättigte Verbindungen mit Sulfogruppen eingesetzt werden, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfopropylester, Methacrylsäure-3-sulfopropylester und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Säuregruppen aufweisenden Verbindungen können in Form der freien Säuren, der Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze vorliegen.

35 Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate kann dadurch erreicht werden, daß man 0 bis 5 Mol-%-Einheiten von Monomeren d) mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten nicht konjugierten Doppelbindungen mit einpolymerisiert. Derartige Comonomere werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer verwendet. Die 40 Mitverwendung dieser Comonomere während der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der Molmassen der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Di-

vinyldioxan, Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsucrose, Divinylharnstoff und Divinylethylenharnstoff.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymerisate erhält man nach 5 literaturbekanntem Verfahren durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomeren der Formeln I (Monomere a)) und der Formel II (Monomere b)) und gegebenenfalls in Anwesenheit der oben- genannten weiteren Monomere c) und/oder d) und eventuell an- schließender partieller Abspaltung der Carbonyl-Gruppierung durch 10 Hydrolyse. Geeignete Herstellungsverfahren sind beispielsweise beschrieben in den EP-A-0 071 050, EP-A-0 251 182 und der EP-A-0 216 387, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die Polymerisation kann in Gegenwart oder auch in Abwesenheit ei- 15 nes inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Da die Polymerisation in Abwesenheit von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln meistens zu uneinheitlichen Polymerisaten führt, ist die Polymerisation in einem inerten Lösungs- oder Ver- dünnungsmittel bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise solche in- 20 erten Lösungsmittel, in denen die offenkettigen N-Vinylcarbonsäu- reamide löslich sind. Für die Lösungspolymerisation eignen sich z.B. inerte Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Wasser sowie Mi- schungen der genannten inerten Lösungsmittel. Die Polymerisation 25 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Sie erfolgt in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren, die in Mengen von 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann die Po- 30 lymerisation auch allein durch die Einwirkung von energiereicher Strahlung, z.B. Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen initiiert werden.

Um Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten z.B. von 1000 bis 100000, vorzugsweise 5000 bis 50000 herzustellen, wird die 35 Polymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durch- geführt. Geeignete Regler sind beispielsweise organische Verbin- dungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten. Hierzu gehören Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mer- captobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmer- 40 captan, Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allyl- verbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde, wie Formaldehyd, Ace- taldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und Butenole.

11

Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, benötigt man davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

5 Die Polymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise in einer Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute Durchmischung der Reaktionsteilnehmer gesorgt. Bei kleineren Ansätzen, bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewährleistet ist, kann man die Monomeren diskontinuierlich polymerisieren, indem man das Reaktionsgemisch auf die Polymerisatstemperatur erhitzt und dann die Reaktion ablaufen läßt. Diese Temperaturen liegen dabei im Bereich von 40 bis 180°C, wobei unter Normaldruck, vermindertem oder auch erhöhtem Druck gearbeitet

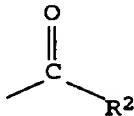
10 werden kann. Polymerisate mit einem hohen Molekulargewicht erhält man, wenn man die Polymerisation in Wasser durchführt. Dies kann beispielsweise zur Herstellung wasserlöslicher Polymerisate in wäßriger Lösung, als Wasser-in-Öl-Emulsion oder nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation erfolgen.

20

Um eine Verseifung der monomeren N-Vinylcarbonsäureamide während der Polymerisation in wäßriger Lösung zu vermeiden, führt man die Polymerisation vorzugsweise in einem pH-Bereich von 4 bis 9, insbesondere von 5 bis 8 durch. In vielen Fällen empfiehlt es sich, 25 zusätzlich noch in Gegenwart von Puffern zu arbeiten, z.B. primärem oder sekundärem Natriumphosphat.

Aus den oben beschriebenen Polymerisaten erhält man gegebenenfalls durch partielle Abspaltung der Gruppierung

30



35 aus den N-Vinylcarbonsäureamideinheiten unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen erfindungsgemäß brauchbare Copolymerisate, die als Monomer c) ein Vinylamin oder dessen entsprechende Ammoniumverbindung enthalten. Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Wasser unter Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen durchgeführt, 40 kann jedoch auch in Abwesenheit der genannten Hydrolysemittel erfolgen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse, d.h. der Menge an Säure oder Base, bezogen auf das zu hydrolysierende Polymerisat, sowie Reaktionszeit und -temperatur, erhält man verschiedene Hydrolysegrade. Die Hydrolyse wird soweit geführt, daß 0,1 bis 99,9 Mol-%, bevorzugt 1 bis 99 Mol-% und

12

ganz besonders bevorzugt 5 bis 95 Mol-% der Carbonsäureamidreste hydrolytisch gespalten werden.

Für die Hydrolyse geeignete Säuren sind beispielsweise Mineral-
5 säuren, wie Halogenwasserstoff (gasförmig oder in wässriger Lö-
sung), Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure (ortho-, meta-
oder Polyphosphorsäure) oder organische Säuren, z.B. C₁- bis
C₅-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure
oder aliphatische und aromatische Sulfonsäuren, wie Methansulfon-
10 säure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure. Bei der Hydro-
lyse mit Säuren beträgt der pH-Wert 0 bis 5. Pro abzuspaltenden
Carbonsäurerest im Polymerisat benötigt man 0,05 bis 1,5 Äquiva-
lente an Säure, vorzugsweise 0,4 bis 1,2.

15 Bei der Hydrolyse mit Basen können Metallhydroxide von Metallen
der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodischen Systems ver-
wendet werden, beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid,
Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid und Bariumhy-
droxid. Ebenso eignen sich aber auch Ammoniak oder Alkylderivate
20 des Ammoniaks, z.B. Alkyl- oder Arylamine, wie Triethylamin, Mo-
noethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Piperi-
den, Pyrrolidin oder Anilin. Bei der Hydrolyse mit Basen beträgt
der pH-Wert 8 bis 14. Die Basen können in festem, flüssigem oder
gegebenenfalls auch gasförmigem Zustand, verdünnt oder unverdünnt
25 eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man Ammoniak, Natron-
lauge oder Kalilauge. Die Hydrolyse im sauren oder alkalischen
pH-Bereich erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 170°C, vorzugsweise
50 bis 120°C. Sie ist nach etwa 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5
Stunden beendet.

30 Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensweise, bei der die Säu-
ren oder Basen in wässriger Lösung zugesetzt werden. Nach der Hy-
drolyse führt man i.a. eine Neutralisation durch, so daß der pH-
Wert der hydrolysierten Polymerlösung 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis
35 7 beträgt. Die Neutralisation ist dann erforderlich, wenn ein
Fortschreiten der Hydrolyse von teilweise hydrolysierten Polyme-
risaten vermieden oder verzögert werden soll. Die Hydrolyse kann
auch mit Hilfe von Enzymen vorgenommen werden.

40 Bei der Hydrolyse von N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthalten-
den Copolymerisaten tritt gegebenenfalls eine weitere Modifizie-
rung der Polymerisate dahingehend ein, daß die einpolymerisierten
Comonomeren ebenfalls hydrolysiert werden. So entstehen bei-
spielsweise aus einpolymerisierten Einheiten von Vinylestern Vi-
45 nylalkoholeinheiten. In Abhängigkeit von den Hydrolysebedingungen

können die einpolymerisierten Vinylester vollständig oder partiell verseift werden.

Bei einer partiellen Hydrolyse von Vinylacetateinheiten enthalten Copolymeren umfasst das hydrolysierte Copolymerisat neben unveränderten Vinylacetateinheiten Vinylalkoholeinheiten sowie N-Vinylcarbonsäureamid- und Vinylamineinheiten. Aus Einheiten monoethylenisch ungesättigter Carbonsäureanhydride, -ester und amide entstehen bei der Hydrolyse Carbonsäureeinheiten. Einpolymerisierte, monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren selbst werden bei der Hydrolyse nicht verändert. Auch aus einpolymerisierten, monoethylenisch ungesättigten Nitrilen können Carbonsäureamid- und Carbonsäureeinheiten gebildet werden. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Comonomeren kann analytisch leicht bestimmt werden.

Die Aminfunktionen können sowohl in Form der freien Basen oder neutralisiert mit Mineralsäuren oder organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Adipinsäure, Benzoësäure, p-Methoxybenzoesäure, Milchsäure, Citronensäure, in Salzform vorliegen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, unsubstituierte Amingruppen zu alkylieren bzw. zu quaternisieren. Die Alkylierung und Quaternisierung erfolgt dabei mit Hilfe gängiger Alkylierungsmittel, wie Alkylhalogeniden, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylbromid, Ethyljodid oder Benzylbromid, oder auch Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Reaktion kann dabei in wäßrigem Medium, in inerten organischen Lösungsmitteln oder auch in Mischungen von Wasser mit Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Phasentransferkatalyse, erfolgen. Vorzugsweise führt man die Alkylierung und Quaternisierung in wäßrigem Medium durch.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerivate haben Molekulargewichte von 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 5 Millionen, was K-Werten von etwa 5 bis 300 bzw. 10 bis 250 entspricht, gemessen an 1 %-igen wäßrigen Lösungen bei pH 7 und 25°C nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932).

Die zuvor beschriebenen Copolymerivate finden Anwendung als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, beispielsweise als Conditioner für Shampoos, Haarkuren, Lotionen, Emulsionen, Spülungen, Gele, Schäume und Vor- und Nachbehandlungsmittel für Haarfärbung und Dauerwelle sowie als Haarfestiger und Haarstylingmittel mit Pflegeeigenschaften. Weiterhin können sie als Verdicker in Kosme-

14

tikformulierungen und in kosmetischen Zubereitungen für Mundpflege eingesetzt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen 5 N-Vinylformamidcopolymere verbesserte Eigenschaften in kosmetischen Formulierungen aufweisen. Am auffälligsten sind diese Eigenschaftsverbesserungen in Shampooformulierungen. Bevorzugt verwendet man die erfindungsgemäßen Copolymere in marktüblichen Shampooformulierungen mit Natrium- bzw. Ammoniumlaurylethersulfat

10 als Basistensid und gegebenenfalls weiteren Cotensiden, z.B. Alkylpolyglycoside, Cocamidopropylbetaine, Sulfobernsteinsäureester, sek. Alkansulfonate, a-Olefinsulfonate, Eiweißfettsäurekondensate, N-Acylsarkosinate, Tauride, Methyltauride, Fettsäureisethionate, N-Acylglutamate, Ethercarbonsäurederivate, Alkylphosphatester, Alkylphosphatester, Alkylbetaine, Alkylamidopropalbetaine, Sulfobetaine, Alkylglycerylethersulfonate, Cocosamphocarboxyglycinate und Sabitanderivate. Nach Anwendung der N-Vinylformamidcopolymere in den oben genannten Shampoos wird insbesondere die Naßkämmbarkeit des Haares verbessert. Zudem wird dem 15 Haar Glanz, Volumen und Body sowie hervorragende Festigkeit verliehen. Die Shampoos haben somit Wasch-, Konditionier- und Festigerwirkung (3 in 1-Shampoos), wobei die Polymeren schon in niedrigen Einsatzmengen zur Wirkung kommen.

20 25 Gute Konditionier- und Festigungseffekte zeigen die erfindungsgemäßen Copolymere auch in Haarkuren, Lotionen, Emulsionen, Spülungen sowie Stylingmitteln, wie Gelen und Schäumen, und in Vor- und Nachbehandlungsmitteln für Haarfärbung und Dauerwelle, wobei sie hervorragende Pflegeeigenschaften bewirken.

30 35 Weiterhin können die Copolymeren auch als Konditioniermittel und Verdicker in Hautpflegemitteln, wie Cremen, Salben, Emulsionen und Lotionen sowie für die Mundpflege in Zahnpasten, Gelen und Mundwässern eingesetzt werden.

40 45 Gegenstand der Erfindung sind somit auch kosmetische Mittel, enthaltend wenigstens ein Polymerisat gemäß obiger Definition in einem kosmetischen Träger und gegebenenfalls in Kombination mit weiteren kosmetisch aktiven Substanzen.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind in den kosmetischen Mitteln gewöhnlich in einem Anteil von etwa 0,01 bis 15 Gew.-%, wie z.B. etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten. Neben üblichen kosmetischen Trägern können weitere übliche Zusätze, wie z.B. oberflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, gelbildende Mittel, Lösungsvermittler, Feuchthaltemittel, Bindemittel, Treibmittel, Polymere, wie z.B. Silikone,

15

Sequestriermittel, Chelatbildner, Viskositätsmodifikatoren, Trübungsmittel, Stabilisatoren, Perlglanzmittel, Farbstoffe, Duftstoffe, organische Lösungsmittel, Konservierungsmittel, pH-einstellende Mittel und gegebenenfalls weitere Konditioniermittel 5 enthalten sein.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden, nicht limitierenden Beispiele näher erläutert.

10 Herstellungsbeispiel

Herstellung von Copolymer aus 90 Mol-% N-Vinylformamid und 10 Mol-% N-Vinyl-N'-methyl-imidazoliumchlorid (Copolymer 1).

15 Eine Mischung aus 180 g N-Vinylformamid, 44,4 g einer 45%igen wässrigen Lösung von N-Vinyl-N'-methyl-imidazoliumchlorid und 775,6 g Wasser wurde unter Stickstoff in einer Laborapparatur mit Rückflußkühler und Ankerrührer auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,6 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 10 20 ml Wasser wurde 8 Stunden unter Röhren die Temperatur von 70°C gehalten. Dabei wurde durch Zugabe von Ammoniak während der Polymerisation ein Absinken des pH-Wertes unter einen Wert von 7 verhindert. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde eine klare, farblose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 20,1 % erhalten. 25 Der K-Wert des Polymers (gemessen 0,1%ig in 5%iger Kochsalzlösung) betrug 104. Die Bestimmung des K-Wertes ist beschrieben in H. Fikentscher "Systematik der Cellulosen auf Grund ihrer Viskosität in Lösung", Cellulose-Chemie 13, (1932) 58-64 und 71-74.

30

Anwendungsbeispiel

Das Copolymer 1 gemäß Herstellungsbeispiel wurde bezüglich seiner Haarkonditionierwirkung mit den bekannten Copolymeren 2 und 3 35 verglichen.

Copolymer 2 (Stand der Technik)

Handelsübliches Copolymerisat aus Acrylamid und Diallyldimethyl-40 ammoniumchlorid mit einem Molekulargewicht von ca. 1 000 000 (Merquat S von Merck Calgon).

Copolymer 3 (Stand der Technik)

45 Handelsübliche kationische Hydroxyethylcellulose (Celquat H 100 von National Starch & Chem. Inv. Hold. Corp.).

16

Zur Prüfung als Konditioniermittel für Haarshampoos wurden die genannten Copolymerisate 1 bis 3 in angegebener Menge einem standardmäßigen Testshampoo mit 15,0 Gew.-% Natriumlaurylethersulfat mit 2 bis 3 Ethylenoxideinheiten (Texapon NSO von Henkel KG) zu-
 5 gesetzt. Anhand von definierten Haartressen wurde der Einfluß der Polymeren auf die Naßkämmbarkeit getestet. Dazu wurden die Haartressen mit dem polymerhaltigen Testshampoo gewaschen und gespült und dann die Kämmkraft gemessen. Als Blindprobe diente eine Haartresse, die mit Testshampoo ohne Zusatz behandelt wurde. Die Er-
 10 gebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

15	Copolymer	Zusatzmenge [% tel.gel]	Kämmkraftabnahme [bzgl. Blindwert]
20	1	0,1	43
25	2	0,1 1,0	5 18
	3	0,1	25

Die Kämmkraftabnahme errechnet sich nach folgender Formel:

$$30 \quad \text{Abnahme [%]} = \left[\frac{\text{Meßwert} \times 100}{\text{Blindwert}} \right] - 100$$

35 Demnach sind hohe Kämmkraftabnahmen als positiv zu bewerten.

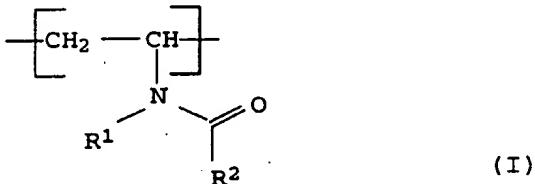
40

45

Patentansprüche

1. Verwendung eines wasserlöslichen Copolymers, das als charakteristische Strukturelemente

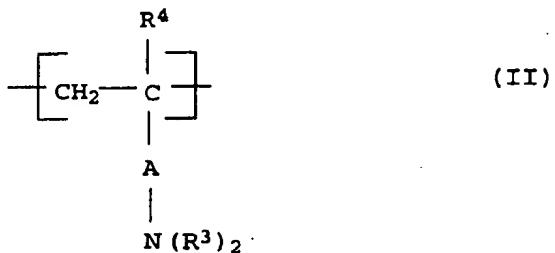
a) Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der allgemeinen Formel I



worin

15 R¹ und R² unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, und

b) Einheiten der allgemeinen Formel II



umfaßt,

worin

30 A für eine chemische Bindung oder eine Alkylengruppe steht,
die Reste R³ unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten, fünf- bis siebengliedrigen, heterocyclischen, aromatischen oder nichtaromatischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, enthält, wobei der heterocyclische Ring mit einem weiteren fünf- oder sechsgliedrigen, aromatischen oder nichtaromatischen Ring anelliert sein kann,

40 R⁴ für H, Alkyl oder Aralkyl steht

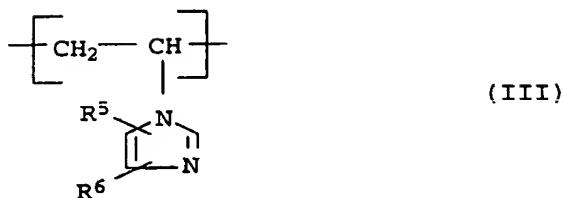
45 sowie der entsprechenden Säureadditionssalze davon,
als Bestandteil kosmetischer Mittel.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer Einheiten der Formel II umfasst, worin A und R⁴ wie oben definiert sind und die Reste R³ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls 5 ein- oder mehrfach substituierten, fünf- bis siebengliedrigen, heterocyclischen, aromatischen oder nichtaromatischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S enthält, wobei der heterocyclische Ring mit einem weiteren fünf- oder sechsgliedrigen, aromatischen oder nichtaromatischen Ring annellierte 10 kann, und wobei der Heterocyclus gegebenenfalls in protonierter oder quaternisierter Form vorliegt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, 15 daß das Copolymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 10³ bis 10⁸ g/mol besitzt.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer 20
 - a) 0,1 bis 99,9 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der Formel I,
 - b) 0,1 bis 99,9 Mol-% Einheiten der Formel II,
 - c) 0 bis 99,8 Mol-% von a) und b) verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomereinheiten; und 25
 - d) 0 bis 5 Mol-% Monomereinheiten mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomer-Einheiten c) abgeleitet sind von Vinylalkohol, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoffen, C₁-C₆-Vinylethern, monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren und -Dicarbonsäuren sowie deren Estern, Amiden, Anhydriden und Nitrilen, Olefinen, Vinylaromaten, Vinylaminen, Vinylammoniumhalogeniden und Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren mit polymerisierbarer Doppelbindung. 30
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten b) ausgewählt sind unter 40

19

i)

5

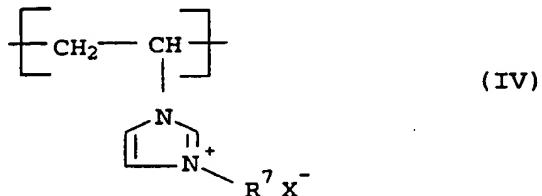


worin

10 R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, Alkyl, Aryl, Aralkyl oder zusammen einen benzannelierten Ring bedeuten; und

ii)

15



20

worin

X für den Rest einer anorganischen oder organischen Säure steht, und R^7 für H, Alkyl oder Aralkyl steht.

25 7. Verwendung eines Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Konditionier- oder Verdickungsmittel.

8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kosmetische Mittel ausgewählt ist unter haarkosmetischen Mitteln, Hautpflegemitteln und Mundpflegemitteln.

30 9. Verwendung nach Anspruch 8 in Haarfestigern, Haarkuren, Lotionen, Emulsionen, Spülungen, Gelen, Schäumen, Vor- und Nachbehandlungsmitteln für Haarfärbung und Dauerwelle, Haarstylingmitteln mit Pflegeeigenschaften, oder Shampoos.

35 10. Verwendung nach Anspruch 9 als Konditioniermittel für Shampoos.

40 11. Kosmetisches Mittel, enthaltend wenigstens ein Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in einem kosmetischen Träger und gegebenenfalls in Kombination mit weiteren kosmetisch aktiven Substanzen.

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)